

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

0 891 430

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 97/37046 (art.158 des EPÜ).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 97/37046 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 97/37046 (art.158 de la CBE).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C14C 9/00, 9/02, 3/28

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/37046

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

9. Oktober 1997 (09.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01593

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1997 (27.03.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 12 986.9

1. April 1996 (01.04.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNEIP, Michael [DE/DE]; Untergasse 85, D-67069 Ludwigshafen (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittageweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE). WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: USE OF COPOLYMERS BASED ON ETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACIDS OR DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES, LOWER OLEFINS AND HYDROPHOBIC COMONOMERS FOR AFTER-TANNING, STUFFING OR WATERPROOFING LEATHER AND FURS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN AUF BASIS ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTER DICARBONSÄUREN ODER DICARBONSÄUREANHYDRIDE, NIEDERER OLEFINE UND HYDROPHOBER COMONOMERER ZUM NACHGERBEN, FETTEN ODER HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN

(57) Abstract

The invention concerns the use of aqueous solutions or dispersions of copolymers which are obtained by the radical copolymerization of: (a) between 20 and 90 wt % of at least one monoethylenically unsaturated C₄-C₆ dicarboxylic acid or its anhydride as component A; (b) between 5 and 50 wt % of at least one C₂-C₆ olefin as component B; (c) between 5 and 50 wt % of at least one hydrophobic comonomer selected from the group comprising the long-chain olefins, esters of long-chain alcohols with acrylic acid or methacrylic acid, amides of long-chain amides with acrylic acid or methacrylic acid and the long-chain alkylvinyl ethers as component C; and (d) between 0 and 40 wt % of further comonomers which can be copolymerized with the above monomers as component D; the total of the amounts of components A, B, C and optionally D being 100 wt %. This copolymerization process is followed by at least partial esterification or hydrolysis and neutralizing and/or reaction with bases of the carboxyl groups which occur during hydrolysis. These solutions or dispersions are used for treating leather and/or furs.

(57) Zusammenfassung

Wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von (a) 20 bis 90 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A; (b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen als Komponente B; (c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amidn mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C; (d) 0 bis 40 Gew.-% weiteren mit obigen Monomeren copolymerisierbaren Comonomeren als Komponente D, wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D 100 Gew.-% ergibt, und anschließende zumindest partielle Veresterung oder Hydrolyse und Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen erhältlich sind, werden zum Behandeln von Leder und/oder Pelzfellen verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Copolymerisaten auf Basis ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydride, niederer Olefine und hydrophober Comonomerer zum Nachgerben, Fetten oder Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dispersio-
nen von Copolymerisaten auf Basis ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder
15 Dicarbonsäureanhydride, niederer Olefine und hydrophober Comonomerer zum
Nachgerben, Fetten oder Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen, sowie
bestimmte der verwendeten Copolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung, und
diese enthaltende Lederbehandlungsmittel.

20 Aus der DE-C 2 629 748 ist die Verwendung von mit Alkalimetallbasen oder
Aminen verseiften Copolymerisaten aus linearen C₁₀- bis C₃₀-Olefinen und
Maleinsäureanhydrid zum Füllen und Fetten von Leder und Pelzfellen bekannt.

Aus der EP-A-0 412 389 ist die Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dis-
25 persionen von partiell neutralisierten Copolymerisaten von Maleinsäureanhydrid
mit C₈- bis C₄₀- Olefinen wie auch deren polymeranalogen Umsetzungsprodukten
zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen bekannt. Als Olefinkomponenten
werden beispielsweise 1-Octen, Diisobuten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen,
1-Hexadecen und Cycloocten genannt. Es wird in Substanz polymerisiert.

30 Aus der EP-B-0 486 608 ist die Verwendung von Copolymerisaten auf Basis
von Maleinsäureanhydrid, Octadecylvinylether und gegebenenfalls n-Octadecen-1
zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen bekannt.

In EP-A-0 579 267, EP-A-0 581 327, EP-A-0 372 746 und EP-A-0 498 634 sind amphiphile Copolymerisate, bestehend aus einem Gewichtsüberschuß eines hydrophoben und einem Gewichtsunterschluß eines hydrophilen Comonomeres und ihre Verwendung zur Lederbehandlung beschrieben.

5

Die gemäß EP-A-0 581 327 und EP-A-0 498 634 als nachgerbende Fettungsmittel zur Herstellung von Automobilledern mit verbesserten "Fogging"-Eigenschaften verwendeten Copolymerisate werden vorzugsweise nach der Methode der Emulsionspolymerisation hergestellt. Auf diese Weise hergestellte
10 Dispersionen enthalten aber gewisse Anteile an oberflächenaktiven Tensiden. Dies ist nachteilig bei der Behandlung von Leder mit diesen Mitteln, weil sie die Wasserbenetzbarkeit erhöhen, so daß die Herstellung von wasserabweisenden Ledern erschwert wird.

15 Aus der DE-A-4 334 796 sind Veresterungsprodukte von Terpolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid, Diisobuten und Styrol, bestimmten Styrolderivaten, Vinylacetat, Allylacetat, Isobutylvinylether, Allylalkohol oder Methallylalkohol mit Fettalkoholen als Nachgerbstoffe für Leder bekannt.

20 In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 08 044.4 mit dem Titel "Verwendung von hydrophob-modifizierten Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen in Wasch- und Reinigungsmitteln" sind Terpolymere aus Isobuten, Maleinsäureanhydrid und C₂₀₋₂₄-Olefin beschrieben,
25 die mit Natronlauge neutralisiert sind. Anstelle von C₂₀₋₂₄-Olefin wird auch 1-Octadecen verwendet. Die Polymere werden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Es wird in allgemeiner Form auf Copolymere hingewiesen, die aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Anhydriden oder Alkali- und/oder Ammoniumsalzen, Olefinen mit 3 bis 8 C-

Atomen, Olefinen mit 10 bis 150 C-Atomen und anderen Comonomeren bestehen.

- Die für die Nachgerbung, Fettung und insbesondere Hydrophobierung von Leder bekannten Polymere weisen oftmals den Nachteil auf, daß sie nur in oberflächennahe Schichten der Fleisch- oder Narbenseite des Leders eindringen, so daß eine Hydrophobierung des gesamten Lederquerschnitts nicht erreicht wird. Darüber hinaus werden Anfärbbarkeit und Griff des Leders oft verschlechtert.
- 10 Weiterhin neigen die bekannten Dispersionen, die für die Nachgerbung, Fettung oder Hydrophobierung entwickelt worden sind, häufig zur Koagulation oder Verdickung bei der Lagerung. Durch solche lagerungsbedingten Veränderungen erfährt das Penetrationsverhalten dieser Produkte eine weitere Verschlechterung.
- 15 Handelsübliche polymere Nachgerbstoffe sind oft hydrophil und sind zur Hydrophobierung von Leder wenig geeignet. Andererseits besitzen polymere Hydrophobiermittel ebenfalls nachgerbende, füllende Eigenschaften, aber verteilen sich nicht immer gut über den Lederquerschnitt. Je nach der Vorgeschichte des eingesetzten wet-blue (= Zwischenprodukt der Lederherstellung, das weltweit
- 20 gehandelt wird und im Verarbeitungsprozeß zwischen Haut und fertigem Leder steht) erhält man unterschiedliche Ergebnisse. Da heute vielfach wet-blues aus verschiedenen Quellen zugekauft wird und somit unterschiedliche Vorgeschichten aufweist, erhält der Gerber in seiner Produktion keine gleichmäßigen Ergebnisse.
- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete hydrophobe Nachgerbstoffe auf Polymerbasis zur Verfügung zu stellen, die eine gute Penetration durch den Lederquerschnitt ermöglichen und die Hydrophobierung und/oder Fettung unterstützen. Sie sollen Nachteile der bekannten Nachgerbstoffe überwinden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von

- 5 (a) 20 bis 90 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄₋₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,
- (b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen als Komponente B,
- 10 (c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,
- (d) 0 bis 40 Gew.-% weiteren mit obigen Monomeren copolymerisierbaren Comonomeren als Komponente D,

15

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D 100 Gew.-% ergibt,

und anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und
20 Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen erhältlich sind, zum Behandeln von Leder und/oder Pelzfellen.

Sie wird außerdem gelöst durch Bereitstellung von Copolymerisat, erhältlich
25 durch radikalische Copolymerisation von

- (a) 20 bis 89 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄₋₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,
- (b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen

als Komponente B,

- (c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,
- (d) 1 bis 15 Gew.-% weiteren mit obigen Monomeren copolymerisierbaren Comonomeren als Komponente D,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und D 100 Gew.-% ergibt, und gegebenenfalls anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß verwendeten Polymere beide Forderungen erfüllten: gute Produktverteilung über den Lederquerschnitt und eine für die Hydrophobierung der Leder nicht nachteilige, sondern unterstützende Wirkung.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen dieser Copolymerisate als Mittel zum Nachgerben, Fetten oder Hydrophobieren von Leder und/oder Pelzfellen.

Die im Copolymerisat vorhandenen Anydridgruppen können allerdings auch partiell oder vollständig mit hydroxyfunktionellen Verbindungen oder Aminen solvolysiert werden. Beispiele hierfür sind Mono-, Di- oder Triethanolamin, Morpholin, Sarcosin. Die gegebenenfalls verbleibenden Anhydridgruppen werden einer wäßrigen Hydrolyse unterzogen. Die verbleibenden Carboxylgruppen werden vorzugsweise mit Basen zumindest teilweise neutralisiert. Als Basen

können beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalicarbonate, Ammoniak oder Amine eingesetzt werden.

Die beschriebenen Copolymerisate werden als Nachgerbstoffe verwendet, die dem
5 Leder gute Fülle, Durchfärbung und einen angenehmen Griff verleihen. Darüber hinaus verbessern sie die Verteilung des Hydrophobier- bzw. Fettungsmittels und erhöhen den hydrophoben Charakter des Leders.

Es wurde gefunden, daß Copolymerisate aus beispielsweise Maleinsäureanhydrid,
10 einem kurzkettigen und einem langkettigen Olefin Leder gut penetrieren und gleichzeitig die Hydrophobierung unterstützen.

Für eine optimale Hydrophobierwirkung wird zusätzlich am Ende der Nachgerbung die übliche Metallsalzfixierung mit z.B. Cr^{3+} , Al^{3+} oder Zr^{4+} -Salzen
15 angeschlossen. Außer in der Nachgerbung können die beschriebenen Copolymerisate aufgrund ihrer ausgezeichneten Säure- und Elektrolytstabilität auch in der Chromgerbung oder auch in der Entsäuerung eingesetzt werden. Die beschriebenen Copolymerisate können außerdem anteilig in Hydrophobiermitteln auf Basis von langkettigen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin(öl)en, Mineralölen oder
20 Wachsen verwendet werden.

Die beschriebenen Copolymerisate können vorteilhaft in allen Stufen der Lederherstellung verwendet werden, wo konventionelle Tenside bzw. Emulgatoren oder Dispergatoren, wie Nio-Tenside, die Hydrophobierung des Leders erschweren, oder - je nach Anforderungen - sogar unmöglich machen. Daher
25 können die erfindungsgemäßen Copolymerisate auch in Fettungsmitteln als Dispergier- bzw. Emulgierhilfsmittel mitverwendet werden. Die verwendete Menge des erfindungsgemäßen Copolymerisate beträgt hierfür 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders 4 bis 16 Gew.-%.

Weiterhin eignen sich die beschriebenen Copolymerisate auch als Bestandteile von Mitteln zur Entfettung von Ledern und Pelzfellen, die notwendig sind, um eine Entfernung des Naturfettes aus den tierischen Häuten durchzuführen, da eine ungenügende Entfettung zu einer ungleichmäßigen Gerbung und Färbung führt und durch bakteriellen Abbau der Fette und Kristallisation bestimmter Fettsäuren während der Lagerung zu Fettausschlägen führt. Daher wird - aus vor allem ökologischen Gründen - eine Emulgatorentfettung durchgeführt, bei der anionische und nicht ionische Tenside sowie Mischungen dieser beiden Typen verwendet werden. Durch die Mitverwendung beschriebenen Copolymerisate der Anteil an Tensiden verringert werden.

Darüber hinaus lassen sich in hervorragender Weise die beschriebenen Copolymerisate in Mischungen mit synthetischen aromatischen Gerbstoffen oder deren Vorprodukten bzw. deren Natrium- oder Ammoniumsalze kombinieren und damit eine synergistische Kombination von Effekten erreichen. So erhält man auf diese Weise Leder, die sich besonders durch eine gute Fülle, gute Weichheit, runden Griff, eine wesentlich verbesserte Durchfärbung und eine wesentlich verbesserte Hydrophobierung auszeichnen. Dabei lassen sich mit derartigen Kombinationen insgesamt Einsparungen an eingesetzten Gerbstoffen verwirklichen und damit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Lederherstellung erhalten.

Zunächst werden die Komponenten der Copolymerisate beschrieben.

25

KOMPONENTE A

Als Monomere der Komponente A kommen monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, wie Maleinsäure-

anhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und deren Mischungen untereinander. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Komponente A wird vorzugsweise in Mengen von 40 bis 80, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-% eingesetzt.

5

KOMPONENTE B

Als Monomere der Komponente B werden lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen verwendet, wie Ethen, Propen, 1-Buten, Cyclobuten, Methylencyclopropan, Isobuten, 1-Penten, Cyclopenten, Methylencyclobutan, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, Cyclohexen, Methylencyclopenten, 2,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 2-Ethyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, oder Mischungen daraus. Bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen oder Mischungen daraus. Komponente B wird vorzugsweise in Mengen von 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

20 KOMPONENTE C

Als Monomere der Komponente C werden vorzugsweise aliphatische Olefine mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Dies sind beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, 1-Octacosen, 1-Triaconten, 1-Dotriaconten, 1-Tetratriaconten, 1-Hexatriaconten, 1-Octatriaconten, 1-Tetraconten, 1-Dotetraconten, 1-Tetratetraconten, 1-Hexatetraconten, 1-Octatetraconten, 1-Pentaconten, 1-Hexaconten oder technische Olefinmischungen, wie C₁₂₋₁₄-Olefine, C₂₀₋₂₄-Olefine, C₂₄₋₂₈-Olefine, C₃₀₊-Olefine oder metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine,

wie Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen, oder durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hohem α -Olefin-Anteil, wie Polyisobuten oder Mischungen aus verschiedenen dieser Olefine.

- 5 Weiterhin werden als Monomere der Komponente C Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Alkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen verwendet. Dies sind beispielsweise 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isotridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, n-Eicosyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäureester von Alkoholgemischen, wie z.B. C₁₂₋₁₄-Fettalkohol, C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol, C₁₆₋₁₈-Fettalkohol, C₁₂₋₁₈-Fettalkohol oder (Meth)acrylsäureester von alkoxilierten Alkoholen oder Alkoholmischungen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen.
- 10

- Weiterhin werden als Monomere der Komponente C Amide der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Aminen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen verwendet. Dies sind beispielsweise N-Dodecyl(meth)acrylamid und N-Octadecyl(meth)acrylamid.
- 15

- Weiterhin werden als Monomere der Komponente C Alkylvinylether mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette verwendet. Dies sind beispielsweise n-Octylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, 2,2,4-Trimethylpentylvinylether, n-Decylvinylether, Dodecylvinylether, n-Hexadecylvinylether, n-Octadecylvinylether und Mischungen daraus.
- 20

- 25 Weiterhin können als Monomere der Komponente C Fluorolefine mit mindestens 6 C-Atomen verwendet werden. Dies sind z.B. Perfluorooctylethen oder Perfluordecylethen.

Bevorzugt werden als Monomere der Komponente C aliphatische Olefine mit

mindestens 10 Kohlenstoffatomen verwendet.

Komponente C wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

5

KOMPONENTE D

Als Monomere der Komponente D werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, 10 Methylvinylether, Ethylvinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1- oder 2-(N,N-Dimethyl-amino)-ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 3-Dimethyl-amino-propyl(meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, Styrol, α - 15 Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Acrolein, Methacrolein oder deren Mischungen eingesetzt.

Vorzugsweise werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, 1- oder 2-N,N-Dimethylaminoethylacrylat, Styrol oder deren Mischungen eingesetzt.

20 Komponente D wird vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

Die Summen der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D ergibt immer 100 Gew.-%. Wird ein Copolymerisat aus Komponenten A, B, C 25 und D eingesetzt, so betragen die Mengen der vorstehenden Komponenten

A: 20 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%,

B: 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30

Gew.-%.

C: 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%,

D: 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

5 In einer speziellen Ausführungsform beträgt die Menge der Komponente D 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 13, insbesondere 3 bis 12,5 Gew.-%. Die Erfindung betrifft auch Copolymerisate, die diesen speziellen Gehalt an Komponente D und die vorstehend aufgeführten Gehalte der Komponente A, B und C aufweisen. In diesen Copolymerisaten wird vorzugsweise als Komponente A mindestens ein
10 Comonomer aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid und/oder als Komponente B mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und/oder als Komponente C mindestens ein Comonomer aus aliphatischen Olefinen mit mindestens 10 C-
15 Atomen und/oder als Komponente D mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylvinylether, Ethylvinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 3-Dimethyl-
20 aminopropyl(meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat N-Vinylformamid, Styrol, α -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Acrolein und Methacrolein bei der Copolymerisation eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus Copolymerisate, erhältlich durch
25 radikalische Copolymerisation von

(a) 20 bis 89 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,

- b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen als Komponente B,
- (c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,
- (d) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Comonomers aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat und Styrol als Komponente D,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D 100 Gew.-% ergibt, und gegebenenfalls anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und zumindest partieller Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen.

In diesen Copolymerisaten wird vorzugsweise als Komponente A mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid und/oder als Komponente B mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und/oder als Komponente C mindestens ein Comonomer aus aliphatischen Olefinen mit mindestens 10 C-Atomen bei der Copolymerisation eingesetzt.

Herstellung der Copolymerisate

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung der vorstehend angegebenen Monomere durch radikalische Copolymerisation und vorzugsweise anschließende zumindest partielle Hydrolyse und Neutralisation der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen. Die Hydrolyse und Neutralisation wird vorzugsweise im wesentlichen vollständig, insbesondere vollständig durchgeführt.

Die Copolymerisate können nach allen bekannten üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei allen genannten Polymerisationsverfahren wird unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Knetter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Substanzpolymerisation gearbeitet. Diese Polymerisationen können bei Temperaturen von 50 bis 300, vorzugsweise von 80 bis 200°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich mittlere Molekulargewichte von 800 bis 1.000.000 einstellen. Bevorzugt sind gewichtsmittlere Molekulargewichte im Bereich von 1000 bis 150.000. Besonders bevorzugt sind gewichtsmittlere Molekulargewichte im Bereich 1000 bis 30000.

Die Copolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 15, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten Monomeren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxidverbindungen, wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, tert.-Butylperisobutytrat, Di-tert.-butylpe-

roxid, Di-tert.-ämylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat oder Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril. Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden.

5 Bei der Copolymerisation können auch Redox-Coinitiatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Wegen der katalytischen Beschleunigung des Peroxid-Zerfalls kann bei Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren die Polymerisation bei tieferen
10 Temperaturen durchgeführt werden. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox-Coinitiatoren betragen etwa 0.1 bis 1000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren. Falls die Reaktionsmischung an der unteren Grenze des für die Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert
15 wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

20 Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie C₁- bis C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Die
25 Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit

benzyllischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekulargewichtes durch Kettenübertragung.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Kettenverlängerern zu arbeiten. Solche Kettenverlängerer sind Verbindungen mit zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie Divinylbenzol, Pentaerythrittriallylether, Ester von Glykolen, wie Glykoldiacrylat, Glycerintriacylat und Polyethylenglykoldiacrylate. Sie können bei der Polymerisation in Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden.

10

Bei der Fällungs- und Suspensionspolymerisation kann die Verwendung von Emulgatoren oder Schutzkolloiden zur Stabilisierung der Tröpfchen bzw. Teilchen von Vorteil sein. Als Emulgatoren können beispielsweise eingesetzt werden: Alkylphenoethoxylate, Primäralkoholethoxylate, lineare Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, EO/PO-Blockcopolymere, Alkylpolyglucoside, N-(C₉-C₂₀-Acyl)amino-

15 säuren, wie N-Oleylsarcosin oder N-Stearylsarcosin, oder auch Sulfobernsteinsäuremonoester und -monoamide.

20

Als Schutzkolloide können beispielsweise verwendet werden: Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Maleinsäure bzw. Malein-

25 säureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE-C-25 01 123 beschrieben sind. Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von 0.05 bis 15 % bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Zur Herstellung der beschriebenen Polymerisate nach der Lösungs-, Fällungs-

oder Suspensionspolymerisation können als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel beispielsweise Toluol, o-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol, technische Mischungen von Alkyларомaten, Cyclohexan, technische Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykole und Glykolderivate, Polyalkylen-
glykole und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäure-
methylester bzw. Mischungen verschiedener Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Copolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Durchführung der Polymerisation kann nach einer Vielzahl von
Varianten geschehen. Üblicherweise legt man einen Teil der Monomeren
gegebenenfalls in einem geeigneten Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in
Anwesenheit eines Emulgators, eines Schutzkolloids oder weiterer Hilfsstoffe vor,
inertisiert und erhöht die Temperatur bis zum Erreichen der gewünschten
Polymerisationstemperatur. Es kann allerdings auch lediglich ein geeignetes
Verdünnungsmittel vorgelegt sein. Innerhalb eines definierten Zeitraumes werden
der Radikalinitiator, weitere Monomere und sonstige Hilfsstoffe, wie Regler oder
Vernetzer jeweils gegebenenfalls in einem Verdünnungsmittel zudosiert. Die
Zulaufzeiten können unterschiedlich lang gewählt werden. Beispielsweise kann
man für den Initiatorzulauf eine längere Zulaufzeit wählen, als für den
Monomerzulauf.

Wird das Polymerisat in einer Lösungpolymerisation gewonnen, so kann das
Polymerisat durch Verdampfen des Lösungsmittels, z.B. in einem Sprühtrockner,
isoliert werden. Ist das verwendete Lösungsmittel wasserdampfänglich, so kann
das Verdünnungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden.
Geht das Polymerisat aus einer Fällungs- oder Suspensionspolymerisation hervor,
so kann das Verdünnungsmittel z.B. in einem Schaufeltrockner abgetrennt
werden. Ist das verwendete Verdünnungsmittel wasserdampfänglich, so kann das
Verdünnungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden.

Um ein in einer Massepolymerisation hergestelltes Produkt in eine wäßrige Lösung oder Dispersion zu überführen, kann man beispielsweise nach Ende der Polymerisation Wasser zum Polymerisat zugeben, und die Mischung bei einer geeigneten Temperatur lösen oder dispergieren.

5

Vorzugsweise wird das Copolymerisat als Lösung oder kolloidale Lösung eingesetzt.

Durch die vorzugsweise erfolgende Behandlung des anhydridgruppenhaltigen Polymerisats mit Wasser werden die Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen hydrolysiert. Anschließend werden die Carboxylgruppen zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, mit Basen neutralisiert. Hydrolyse und Neutralisation können jedoch auch gleichzeitig durch Zugabe verdünnter wäßriger Basen zum Copolymerisat vorgenommen werden. Als Basen zur Neutralisation der Carboxylgruppen werden beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniak und primäre, sekundäre oder tertiäre Amine eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation durch Zugabe von wäßriger Natronlauge zum Copolymerisat. Die Neutralisation der Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate wird mindestens bis zu einem solchen Grad durchgeführt, daß man in Wasser dispergierbare Copolymerisate erhält. Dieser Neutralisationsgrad liegt bei mindestens 10 % der insgesamt aus den Anhydridgruppen entstehenden Carboxylgruppen. Die Mengen an Wasser und an Neutralisationsmittel werden dabei so gewählt, daß 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% Feststoffe enthaltende Dispersionen oder Lösungen entstehen, die in den Handel gebracht werden.

Die erhaltenen anhydridgruppenhaltigen Copolymerisate können durch Umsetzung mit hydroxygruppenfunktionalisierten Verbindungen partiell verestert werden. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser. Geeignete

Alkohole können 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30 C-Atome enthalten. Es können primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole Verwendung finden.

Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole, wie Oleylalkohol einsetzen. Vorzugsweise werden einwertige, primäre oder sekundäre Alkohole verwendet, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, N-Pentanol und Isomere, n-Hexanol und Isomere, n-Octanol und Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexanol, Nonanole, Decanole, Dodecanole, Tridecanole, Cyclohexanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol sowie die technisch durch Oxosynthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen, wie C_{9/11}-Oxoalkohol und C_{13/15}-Oxoalkohol. Es können auch Alkoxylierungsprodukte von C₁-C₄₀-Alkoholen verwendet werden.

Vorzugsweise verwendet man Alkohole mit 4 bis 24 C-Atomen, wie n-Butanol, Isobutanol, Amylalkohol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol, C_{9/11}-Oxoalkohol und C_{13/15}-Oxoalkohol. Nach der partiellen Umwandlung der Anhydridgruppen in Halbester-Gruppen erfolgt die Hydrolyse von weiteren der noch vorhandenen Anhydridgruppen des Polymerisats. Die Hydrolyse von weiteren der noch vorhandenen Anhydridgruppen des Copolymerisats kann auch gleichzeitig mit einer partiellen Neutralisation vorgenommen werden, indem man eine wäßrige Base zu dem partiell veresterten und noch Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat zusetzt. Zur Beschleunigung der Hydrolyse der Anhydridgruppen kann gegebenenfalls auch ein geeigneter Katalysator zugesetzt werden, beispielsweise ein Pyridinderivat, wie 4-Dimethylaminopyridin. Andererseits kann auch ein gewisser Anteil an nichthydrolysierten Dicarbonsäureanhydridgruppen in der wäßrigen Formulierung verbleiben.

Die Copolymerisate können auch durch Zugabe von primären und/oder sekundären Aminen solvolysiert werden. Die Solvolyse wird dabei mit solchen

Mengen an Aminen durchgeführt, daß ein Teil, vorzugsweise 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydridanteilen insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert sind. Nach der Bildung von Halbamidgruppen im Copolymerisat erfolgt die Neutralisation. Sie wird so weit geführt, daß mindestens 10 % der verbliebenen Carboxylgruppen neutralisiert werden. Geeignete Amine sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-Propylamin, Di-Isopropylamin, Di-n-Butylamin, Di-Isobutylamin, Dihexylamin, Dicyclohexylamin, Di-Methylcyclohexylamin, Di-2-Ethylhexylamin, Di-n-Octylamin, Di-Isotridecylamin, Di-Talgfettamin, Di-Stearylamin, Di-Oleylamin, Ethanolamin, Di-Ethanolamin, Triethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-Propanolamin und Morpholin.

Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lassen sich mit Ammoniak oder primären Aminen aus den Dicarbonsäureanhydrideinheiten des Copolymerisats Imidstrukturen erzeugen. Diese imidfunktionalisierten Copolymerisate lassen sich analog zu den veresterten oder amidisierten Copolymerisaten in eine wäßrige Dispersion oder Lösung überführen.

Ferner können die oben beschriebenen Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate auch mit Aminocarbonsäuren, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, umgesetzt werden. Bei den Aminocarbonsäuren kommen sämtliche Aminosäuren oder Mischungen von Aminosäuren in Betracht, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten, wie Glycin, Alanin, β -Alanin, Valin, Leucin, Methionin, Cystein, Aminocapronsäure, Caprolactam, Asparagin, Isoasparagin, Glutamin, Isoglutamin, Aminodicarbonsäuren wie Asparaginsäure, Glutaminsäure und Casein, N-Methylaminosäuren wie N-Methylglycin (Sarkosin),

BEST AVAILABLE COPY

sowie Hydroxyprolin, Serin, Threonin, Prolin, Iminodiessigsäure, sowie basische Diaminocarbonsäuren wie Lysin, Lysinhydrochlorid, Arginin, Histidin und α -Aminocaprolactam. Besonders bevorzugt sind Sarkosin und Asparaginsäure.

- 5 Die Solvolyse der oben beschriebenen Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate mit Aminocarbonsäuren, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, wird bevorzugt im wäßrigen Medium durchgeführt. Hierbei ist es vorteilhaft, die Aminocarbonsäuren, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze einzusetzen. Die Solvolyse wird dabei mit solchen Mengen an Amino-
- 10 carboxylaten durchgeführt, daß 5 bis 60 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydrideinheiten insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert werden. Anschließend erfolgt eine Neutralisation, bei der bevorzugt mindestens 10 % der insgesamt aus dem Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat
- 15 entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

Die so erhältlichen wäßrigen Lösungen oder Dispersionen des Copolymerisats sind beständig und lagerstabil. Sie eignen sich in hervorragender Weise zu Veredlung von Leder und Pelzfellen, weil sie neben einer besonders ausgepräg-

20 ten nachgerbenden, fettenden und hydrophobierenden Wirkung auch besonders gute Penetrationseigenschaften aufweisen. Neben den füllenden Eigenschaften führen die fettenden und hydrophoben Eigenschaften zu einer unterstützenden Wirkung der Fettungs- bzw. Hydrophobiermittel, so daß diese in der Einsatz-

25 menge reduziert werden können. Dabei können auch Mischungen der beschriebenen wäßrigen Copolymerisatlösungen und Dispersionen mit bekannten Hydrophobier-, Fettungs- und Nachgerbstoffen eingesetzt werden. So läßt sich beispielsweise das Penetrationsverhalten eines auf Paraffin basierenden Hydrophobiermittels durch eine Vorbehandlung des Leders mit den erfindungsgemäßen Copolymerisatlösungen oder Dispersionen deutlich verbessern. Das mit dieser

Kombination aus den erfindungsgemäßen Copolymerisationslösungen und Dispersionen und bekannten Hydrophobiermitteln behandelte Leder- und Pelzmaterial zeigt eine nur noch geringe Wasseraufnahmebereitschaft und Wasserdurchlässigkeit, aber ausgezeichnete Wasserdampfdurchlässigkeiten (Tragekomfort).

5 Den erfindungsgemäß verwendeten Lösungen oder Dispersionen können Fettungs- bzw. Hydrophobiermittel in Anteilen bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, zugemischt werden, um ein Lederfettungsmittel mit verbesserten Penetrationseigenschaften herzustellen. Diese emulgatorhaltigen
10 wäßrigen Dispersionen oder Lösungen weisen hervorragende fettende und füllende Wirkung auf, bei gleichzeitig sehr guten Penetrationseigenschaften. Als Emulgatoren können die üblichen nichtionischen oder auch anionischen Emulgatoren, wie alkoxylierte Fettalkohole oder Oxoalkohole, Blockcopolymere aus Ethylenoxy- und Propylenoxy-Einheiten, alkoxylierte Fettsäuren, ethoxilierte
15 Fettsäureamide, Fettsäurealkanolamide, Fettsäure-Ammoniumsalze, Fettalkoholphosphate, Alkylglukoside, Alkylphenolalkoxylate, 2-Sulfobernsteinsäuremono- oder -diester oder N-Acylaminosäuren oder Mischungen davon verwendet werden.

20 Von besonderer Bedeutung sind Mischungen aus vorstehend beschriebenen Copolymerisaten und synthetischen aromatischen Gerbstoffen (sogenannte Syntane), sowie deren Vorprodukte, bzw. die Alkalimetall- und Ammoniumsalze dieser Verbindungen. Als Vorprodukte sind z.B. zu nennen: Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4,4'-Dihydroxidiphenylsulfon, β -Naphthol,
25 Dihydroxibenzole, Resorcin, 2,2'-Bis(hydroxyphenyl)-propan, Dophenylether, Ditolyether. Diese Vorprodukte werden in dem Fachmann bekannter Weise mit Sulfonierungsmitteln, wie Oleum oder Schwefelsäure, zu den nicht kondensierten, anionischen Vorprodukten umgesetzt.

Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Herstellung von anionischen, aromatischen, synthetischen Gerbstoffen durch Kondensation der obigen Vorprodukte mit geeigneten Kondensationsmitteln, wie Formaldehyd oder Glyoxal, und möglichen Coprodukten, wie Harnstoff, Melamin, Dicyandiamid, Sulfonamide, Ligninsulfonate, sind dem Fachmann bekannt und ausführlich in der Literatur beschrieben (siehe z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 16 (4), S. 111-117 (1979).

Die erfindungsgemäßen Lederbehandlungsmittel aus Kombination von vorstehend beschriebenen Copolymerisaten und synthetischen aromatischen Gerbstoffen bzw. seinen Vorprodukten enthalten, bezogen auf den Feststoff-Gehalt, 1 bis 80 % Copolymerisat und 20 bis 99% synthetischen aromatischen Gerbstoff, bevorzugt 5 bis 50 % Copolymerisat und 50 bis 95 % synthetischen aromatischen Gerbstoff. Das Copolymer kann dabei, wie vorstehend beschrieben, aus Komponenten A, B und C oder A, B, C und D aufgebaut sein.

Bevorzugt werden wäßrige Dispersionen oder Lösungen eingesetzt, bei denen sich mindestens 50 Gew.-% des Copolymerisates in Lösung befinden, wobei auch kolloidale Lösungen gemeint sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Copolymerisate bzw. deren Umsetzungsprodukte in Form ihrer klaren, wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei auch kolloidale Lösungen gemeint sind.

Bevorzugt werden wäßrige Dispersionen oder Lösungen von solchen Copolymerisaten bzw. derer Umsetzungsprodukte eingesetzt, die aus einem Gewichtsüberschuß an wasserlöslichen Monomeren und aus einem Gewichtsunterschluß an wasserunlöslichen Monomeren aufgebaut sind.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen oder Lösungen können weiterhin auch

Schutzkolloide in Anteilen bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, enthalten. Diese schutzkolloidhaltigen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen weisen ebenfalls hervorragende fettende und füllende Wirkung auf, bei gleichzeitig sehr guten Penetrationseigenschaften. Als Schutzkolloide werden
5 beispielsweise Polyvinylalkohol, abgebaute Stärke, modifizierte Stärken, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Hydrophobieren von Ledermaterial, insbesondere Leder oder Pelzfellen, bei dem das Ledermaterial in
10 einem ersten Schritt mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines Copolymerisats, wie es vorstehend beschrieben ist, oder eines Lederbehandlungsmittels, wie es vorstehend beschrieben ist, behandelt wird, und das Ledermaterial danach in einem zweiten Schritt zur Desaktivierung des Hydrophilie des Copolymerisats, insbesondere mit Chromsalzen, behandelt wird.

15

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

20

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Prozent-Angaben auf das Gewicht. Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gelpermeationschromatographie bei 23°C. Als Elutionsmittel wurde eine wäßrige Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS)-Pufferlösung (0.08 molar)
25 eingesetzt. Die Chromatographiesäulen waren mit TSK PW-XL 3000 und TSK PW-XL 5000 (TosoHaas) als stationärer Phase beladen. Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit einer wäßrigen Polyacrylsäure-Na-Salzlösung nach dem Kalibrierverfahren von M.J.R. Cantow et al. (J. Polym. Sci., A-1, 5, 1391-1394 (1967)).

Beispiel 1

In einem Druckreaktor von 2 l Inhalt mit Dosier- und Destillationseinrichtungen wurden Verdünnungsmittel (V) o-Xylol (750 ml) und 25 % der Gesamtmenge von Monomer (a) MSA (24,5 g) vorgelegt und aufeinanderfolgend 3 mal mit 3 bar Stickstoff abgepreßt und wieder entspannt. Anschließend wurde durch Evakuieren ein Unterdruck von 91 mbar eingestellt und auf die Reaktionstemperatur (T) 120°C erhitzt. Nach Erreichen der 120°C wurden unter Aufrechterhalten dieser Temperatur gleichbeginnd zudosiert: Monomer (a) Maleinsäureanhydrid (73,5 g) innerhalb von $t_a = 3$ Std., Monomer (b) Isobuten (45 g) innerhalb von $t_b = 4$ Std., Monomer (c) C₂₀₋₂₄-Olefin (29.6 g) innerhalb von $t_c = 2$ Std., Monomer (d) Acrylsäure (7.2 g) innerhalb von $t_d = 3$ Std., Initiator (i) Lösung von 5.4 g tert.-Butylperethylhexanoat in 100 g Xylol innerhalb von $t_i = 5$ Std. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Std. bei 120°C unter Rühren nachpolymerisiert. Danach wurde auf Normaldruck entspannt, auf 90°C abgekühlt und mit 100 g Wasser verdünnt. Dann wurde durch Einleiten von Wasserdampf das Xylol als Azeotrop mit Wasser abdestilliert. Nach Erreichen einer Innentemperatur von 100°C wurde der Dampf abgestellt und das Gemisch mit Natronlauge (50 Gew.-%) bis zu einem pH-Wert von 7.5 neutralisiert. Nach dem Abkühlen lag eine klare Lösung mit einem Feststoffgehalt (FG) von 44,5 Gew.-% vor. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (MW) des gelösten polymeren Salzes betrug 4.500 g/mol.

Beispiel Nr.	V	T [°C]	(a)	ta	(b)	tb	(c)	tc	(d)	td	(i)	ti	FG [%]	MW
2	X	120	MSA 98.0 g	2	IB 53.8 g	5	C ₂₀₋₂₄ 11.8 g	2	-	-	DBEH 4.9 g	6	42.5	4200
3	X	120	MSA 127.4 g	3	E 16.8 g	5.5	C ₂₀₋₂₄ 29.6 g	3	-	-	DBEH 5.2 g	6	44.3	2900
4	X	120	MSA 98.0 g	3	P 12.0 g	5	C ₂₀₋₂₄ 42.3 g	2	-	-	DBEH 4.6 g	6	41.4	2100
5	X	130	MSA 98.0 g	3	IB 50.4 g	5	C ₁₈ 25.2 g	2	-	-	DBP 5.2 g	5.5	42.3	2400
6	X	120	MSA 98.0 g	3	CP 54.4 g	5	C ₁₂ 16.8 g	2	DMA 14.3 g	5	DBEH 5.1 g	6	42.5	2800
7	EB	120	MSA/IS* 41.1 g	3	HX 32.9 g	5	StA 84.5 g	2	MAS 22.4 g	5	DBEH 5.4 g	6	43.6	1400
8	X	130	MSA 98.0 g	3	IB 42.0 g	5	C ₁₈ 12.6 g	2	St 5.2 g	5	DBP 4.7 g	6	42.5	3100
9	X	90	MSA 98.0 g	3	IB 50.4 g	5	C ₁₈ 12.6 g	2	MMA 5.0 g	5	DBEH 5.0 g	6	43.3	5800
10	X	90	MSA 98.0 g	6	IB 50.4 g	7	C ₁₈ 12.6 g	4	St 10.4 g	7	DBEH 2.2 g	6	44.8	23000

	90.0 g	50.0 g	12.0 g	
(a): Monomer A; (b): Monomer B; (c) Monomer D; ta: Zulaufzeit Monomer A; tb: Zulaufzeit Monomer B; tc: Zulaufzeit Monomer C; td: Zulaufzeit Monomer D; (i) Radikalinitiator; ti: Zulaufzeit Radikalinitiator; FG: Feststoffgehalt; MW: gewichtsmittleres Molekulargewicht; MSA: Maleinsäureanhydrid; IS: Ilaconsäureanhydrid; E: Ethen; P: Propen; IB: Isobuten; CP: Cyclopenten; HX: 1-Hexen; C ₂₀₋₂₄ : C ₂₀₋₂₄ -Olefin; C ₁₈ : C ₁₈ -Olefin; C ₁₂ : C ₁₂ -Olefin; St: Styrol; MAS: Methacrylsäure; SA: Stearylacrylat; MMA: Methacrylsäuremethylester; DMA: Dimethylaminoethylacrylat; tBEH: tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; DBP: Diert.-butylperoxid, V: Verdünnungsmittel; X: Sylol; EB: Ethylbenzol				
• Äquimolare Mischung aus MSA und IS				

Rezeptur-Nr.: 1

Anwendungstechnische Versuche auf Leder

Ausgangsmaterial: Chromgegerbtes Rind-wet-blue
 Falzstärke: 1,8 mm
 Prozentangaben beziehen sich auf: Falzgewicht

5	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen	
10	Neutralisation:	75	%	Wasser 35°C		
		1,5	%	Natriumformiat		
		1,0	%	Natriumbicarbonat	120 min	
				pH-Flotte: 5,0 Schnitt (BKG):	gleichmäßig Flotte ablassen	
15	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen	
20	Nachgerbung:	100	%	Wasser 50°C		
		x	%	Dispersion der Erfindung	40 min	
	+	4	%	Kastanie	30 min	
		0,2	%	Ammoniak 25%ig	5 min	
	Färbung:	+	2	%	Luganil® Braun NGB	30 min
25	Hydrophobierung:	+	y	%	Hydrophobiermittel	80 min
	Absäuern:	+	1,5	%	Ameisensäure 85%ig	2 x 10 min + 20 min
				pH(Flotte) = 3,5	Flotte ablassen	
30	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen	
35	Fixierung:	100	%	Wasser 30C		
		3	%	Chromitan® FM	120 min	
					Flotte ablassen	
	Waschen:	2 x 200	%	Wasser 25°C	10 min Flotte ablassen	

Leier über Nacht auf Bock ausrecken, vakuumieren 2 min/80°C, hängetrocknen, konditionieren, stollen, kiss-plate

Anwendungstechnische Versuche auf Leder

Rezeptur-Nr.: 2

Ausgangsmaterial: Chromgegerbtes Rind-wet-blue

Falzstärke: 1,8 mm

5 Prozentangaben beziehen sich auf: Falzgewicht

	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen
10	Neutralisation:	75	%	Wasser 35°C	
		1,5	%	Natriumformiat	
		0,5	%	Natriumbicarbonat	30 min
	+ x		%	Dispersion der Erfindung	90 min
15				pH-Flotte: 5,0 Schnitt (BKG): gleichmäßig	Flotte ablassen
20	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen
	Nachgerbung:	100	%	Wasser 40°C	
	+ 4		%	Kastanie	30 min
25		0,2	%	Ammoniak 25%ig	5 min
	Färbung:	+ 2	%	Luganil® Braun NGB	30 min
	Hydrophobierung:	+ y	%	Hydrophobiermittel	80 min
30	Absäuern:	+ 1,5	%	Ameisensäure 85%ig	2 x 10 min + 20 min
				pH(Flotte) = 3,5	Flotte ablassen
35	Waschen:	200	%	Wasser 35°C	10 min Flotte ablassen
	Fixierung:	100	%	Wasser 30°C	
		3	%	Chromitan® FM	120 min
40					Flotte ablassen
	Waschen:	2 x 200	%	Wasser 25°C	10 min Flotte ablassen
45	Leder über Nacht auf Bock ausrecken, vakuumieren 2 min/80°C, hängetrocknen, konditionieren, stollen, kiss-plate				

Anwendungstechnische Versuche

Versuchs-Nr.	Rezeptur-Nr.	Dispersion aus Bsp. Nr.	eingesetzte Menge α	Hydrophobiermittel	eingesetzte Menge γ	statische WA(%)	Maesser Flexe (Tsd.)
I	1	2	2	A	3,3	32	8
II	1	8	2	B	2,5	27	17
III	1	9	2	B	2,5	28	16
IV	1	10	2	B	2,5	30	16
V	1	3	2	A	3,3	25	22
VI	1	4	2	B	2	22	77
VII	1	7	2	A	3,3	29	7
VIII	1	1	2	B	2,5	24	45
IX	1	3	4	B	2,5	24	69
X	1	6	3	B	2,5	27	25
XI	1	Relugan RE	2	A	3,3	29	1
XII	1	Relugan RE	2	B	2,5	33	11
XIII	2	6	2	A	3,3	29	3
XIV	2	7	2	B	2,5	30	15
XV	2	1	2	B	2,5	23	39

Bemerkungen

0 1 2 3 4

5

10

15

- 5 0: Regulan ® RE ist ein Polymergerbstoff für die Chromledernachgerbung
von der BASF AG
- 1: es handelt sich um den Trockengehalt (110°C/2h)
- 2: A = Densodrin ® EN (ca. 42%ige Paraffin-Emulsion der BASF AG);
B = Densodrin ® CD (ca. 50%ige Paraffin/Polysiloxan-Emulsion der
10 BASF AG);
- 3: Gewichtszunahme bei Lagern in VE-Wasser nach 1 Stunde;
Größe entspricht dem Maeserprüfkörper
- 4: nach ASTM D 2099-70

15 Die Leder I bis III, V bis IX und XV sind weich und angenehm im Griff,
egal und sehr gut durchgefärbt.

Die Leder IV und X bis XIII sind recht standig, weisen einen runden,
20 angenehmen Griff auf und sind ebenfalls egal und gut durchgefärbt.

Die Leder XI und XIII haben außerdem einen leicht wachsigen Griff.

Patentansprüche

5 1. Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von

(a) 20 bis 90 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,

10

(b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen als Komponente B,

15

(c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,

20

(d) 0 bis 40 Gew.-% weiteren mit obigen Monomeren copolymerisierbaren Comonomeren als Komponente D,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D 100 Gew.-% ergibt,

25

und anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen erhältlich sind, zum Behandeln von Leder und/oder Pelzfellen.

30

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente A mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid und/oder

als Komponente B mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und/oder

als Komponente C mindestens ein Comonomer aus aliphatischen Olefinen mit mindestens 10 C-Atomen und/oder

als Komponente D mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylvinylether, Ethylvinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat N-Vinylformamid, Styrol, α -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Acrolein und Methacrolein bei der Copolymerisation eingesetzt wird.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Mittel zum Nachgerben, Fetten oder Hydrophobieren von Leder und/oder Pelzfellen, insbesondere zum Hydrophobieren eingesetzt werden.

4. Lederbehandlungsmittel, enthaltend ein Gemisch aus

1 bis 80 Gew.-% eines Copolymerisats, wie es in einem der Ansprüche

1 bis 3 definiert ist, und
20 bis 99 Gew.-% mindestens eines synthetischen aromatischen
Gerbstoffs (Syntans).

- 5 5. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledermaterial, insbesondere Leder
oder Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß

das Ledermaterial in einem ersten Schritt mit einer wäßrigen Lösung
oder Dispersion, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist,
10 oder einem Lederbehandlungsmittel, wie es in Anspruch 4 definiert ist,
behandelt wird, und

das Ledermaterial danach in einem zweiten Schritt zur Desaktivierung
der Hydrophilie des Copolymerisats, insbesondere mit Chromsalzen,
15 behandelt wird.

6. Copolymerisat, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- (a) 20 bis 89 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten
20 C₄₋₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,
(b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6
Kohlenstoffatomen als Komponente B,
(c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus
der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen
25 Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von
langkettigen Amidinen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der
langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,
(d) 1 bis 15 Gew.-% weiteren mit obigen Monomeren
copolymerisierbaren Comonomeren als Komponente D,

30

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und D 100 Gew.-% ergibt, und gegebenenfalls anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen.

5 7. Copolymerisat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente A mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid,
10 vorzugsweise Maleinsäureanhydrid und/oder

als Komponente B mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und/oder

15 als Komponente C mindestens ein Comonomer aus aliphatischen Olefinen mit mindestens 10 C-Atomen und/oder

als Komponente D mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylvinylether, Ethylvinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl-
20 (meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Dimethyl-amino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat N-Vinylformamid, Styrol, α -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Acrolein und Methacrolein bei der Copoly-
25 merisation eingesetzt wird.

8. Copolymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

(a) 20 bis 89 Gew.-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrids als Komponente A,

b) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Olefins mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen als Komponente B,

(c) 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Comonomeren aus der Gruppe der langkettigen Olefine, Ester von langkettigen Alkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Amide von langkettigen Amiden mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und der langkettigen Alkylvinylether als Komponente C,

(d) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Comonomers aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat und Styrol als Komponente D,

wobei die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D 100 Gew.-% ergibt, und gegebenenfalls anschließender zumindest partieller Veresterung oder Hydrolyse und zumindest partieller Neutralisation und/oder Umsetzung der bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen mit Basen.

9. Copolymerisat nach Anspruch 8, addurch gekennzeichnet, daß

als Komponente A mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid, vorzugsweise Maleinsäureanhydrid und/oder

als Komponente B mindestens ein Comonomer aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, Cyclopenten, Cyclohexen und/oder

5 als Komponente C mindestens ein Co-monomer aus aliphatischen Olefinen mit mindestens 10 C-Atomen bei der Copolymerisation eingesetzt wird.

- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisation nach einem der Ansprüche 6 bis 9 durch Umsetzung der angegebenen Monomere nach dem angegebenen Verfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/01593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C14C9/00 C14C9/02 C14C3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 02 029 A (BASF) 27 July 1995 see claims 1,3 ---	1-3,6-10
A	DE 41 29 244 A (HENKEL) 4 March 1993 see claims 1,2,12 ---	1-3,6-10
A	EP 0 216 089 A (BAYER) 1 April 1987 see claims 1,8,9 ---	1-3,6-10
A	EP 0 581 327 A (ROHM AND HAAS) 2 February 1994 cited in the application see claims 1,3,7,8 -----	1-3,6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1997

Date of mailing of the international search report

28. 07. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4402029 A	27-07-95	AU 1534295 A CA 2181740 A CN 1141653 A WO 9520056 A EP 0741800 A	08-08-95 27-07-95 29-01-97 27-07-95 13-11-96
DE 4129244 A	04-03-93	AT 119208 T DE 59201561 D WO 9305188 A EP 0602071 A ES 2070009 T JP 6510083 T US 5501707 A	15-03-95 06-04-95 18-03-93 22-06-94 16-05-95 10-11-94 26-03-96
EP 216089 A	01-04-87	DE 3529248 A CA 1255432 A JP 62041211 A US 4737549 A	26-02-87 06-06-89 23-02-87 12-04-88
EP 581327 A	02-02-94	US 5348807 A AT 145431 T AU 659430 B AU 1070892 A CA 2059834 A CN 1064705 A,B CS 9200325 A DE 69200092 D DE 69200092 T DE 69215366 D DE 69215366 T EP 0498634 A ES 2051609 T ES 2094440 T HK 66094 A JP 5059399 A SG 67494 A SI 9210121 A	20-09-94 15-12-96 18-05-95 13-08-92 06-08-92 23-09-92 18-11-92 11-05-94 06-10-94 02-01-97 17-04-97 12-08-92 16-06-94 16-01-97 15-07-94 09-03-93 28-10-94 31-12-94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C9/00 C14C9/02 C14C3/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 02 029 A (BASF) 27.Juli 1995 siehe Ansprüche 1,3 ---	1-3,6-10
A	DE 41 29 244 A (HENKEL) 4.März 1993 siehe Ansprüche 1,2,12 ---	1-3,6-10
A	EP 0 216 089 A (BAYER) 1.April 1987 siehe Ansprüche 1,8,9 ---	1-3,6-10
A	EP 0 581 327 A (ROHM AND HAAS) 2.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3,7,8 -----	1-3,6-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2.Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28.07.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01593

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4402029 A	27-07-95	AU 1534295 A CA 2181740 A CN 1141653 A WO 9520056 A EP 0741800 A	08-08-95 27-07-95 29-01-97 27-07-95 13-11-96
DE 4129244 A	04-03-93	AT 119208 T DE 59201561 D WO 9305188 A EP 0602071 A ES 2070009 T JP 6510083 T US 5501707 A	15-03-95 06-04-95 18-03-93 22-06-94 16-05-95 10-11-94 26-03-96
EP 216089 A	01-04-87	DE 3529248 A CA 1255432 A JP 62041211 A US 4737549 A	26-02-87 06-06-89 23-02-87 12-04-88
EP 581327 A	02-02-94	US 5348807 A AT 145431 T AU 659430 B AU 1070892 A CA 2059834 A CN 1064705 A,B CS 9200325 A DE 69200092 D DE 69200092 T DE 69215366 D DE 69215366 T EP 0498634 A ES 2051609 T ES 2094440 T HK 66094 A JP 5059399 A SG 67494 A SI 9210121 A	20-09-94 15-12-96 18-05-95 13-08-92 06-08-92 23-09-92 18-11-92 11-05-94 06-10-94 02-01-97 17-04-97 12-08-92 16-06-94 16-01-97 15-07-94 09-03-93 28-10-94 31-12-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)